

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004559

International filing date: 15 March 2005 (15.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-079268
Filing date: 18 March 2004 (18.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 3月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-079268

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

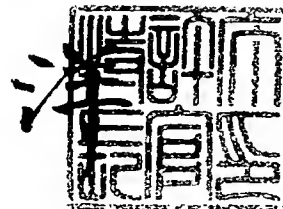
J P 2004-079268

出 願 人
Applicant(s): シナノケンシ株式会社

2005年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0453073
【提出日】 平成16年 3月18日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 D01F 9/18
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県小県郡丸子町大字上丸子1078 シナノケンシ株式会社
 内
 【氏名】 橋爪 仁
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県小県郡丸子町大字上丸子1078 シナノケンシ株式会社
 内
 【氏名】 清水 誠
【特許出願人】
 【識別番号】 000106944
 【氏名又は名称】 シナノケンシ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100077621
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 綿貫 隆夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092819
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 堀米 和春
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006725
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9702285

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子由来の分子量 50 ～ 100 万からなる物質とカーボンナノファイバーとからなることを特徴とする複合素材。

【請求項 2】

窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子物質が溶解された分子量 50 ～ 100 万の高分子由来の溶液中にカーボンナノファイバーが分散され、該分散溶液が乾燥されることにより、高分子物質中にカーボンナノファイバーが混入していることを特徴とする複合素材。

【請求項 3】

フィルムもしくはシート状をなすことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の複合素材。

【請求項 4】

粒状をなすことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の複合素材。

【請求項 5】

高分子物質に対するカーボンナノファイバーの量が 1 ～ 30 wt % であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 いずれか 1 項記載の複合素材。

【請求項 6】

前記高分子物質がアミノ酸、アミノ酸からなるタンパク質、またはペプチドからなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 いずれか 1 項記載の複合素材。

【請求項 7】

高分子物質が絹素材からなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 いずれか 1 項記載の複合素材。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 いずれか 1 項記載の複合素材が焼成されてなる複合炭素素材。

【請求項 9】

焼成温度が 500℃ ～ 3000℃ であることを特徴とする請求項 8 記載の複合炭素素材。

【請求項 10】

窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子物質が溶解された分子量 50 ～ 500 万の高分子物質由来の溶液中にカーボンナノファイバーを分散する工程と、

該分散溶液を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする複合素材の製造方法。

【請求項 11】

分散溶液に磁界をかけ、カーボンナノファイバーを配向させる工程を含むことを特徴とする請求項 10 記載の複合素材の製造方法。

【請求項 12】

高分子物質に対してカーボンナノファイバーを 1 ～ 30 wt % 分散させることを特徴とする請求項 10 または 11 記載の複合素材の製造方法。

【請求項 13】

前記高分子物質にアミノ酸、アミノ酸からなるタンパク質、またはペプチドを用いることを特徴とする請求項 10 ～ 12 いずれか 1 項記載の複合素材の製造方法。

【請求項 14】

高分子物質に絹素材を用いることを特徴とする請求項 10 ～ 12 記載の複合素材の製造方法。

【請求項 15】

窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子物質が溶解された高分子物質由来の溶液中にカーボンナノファイバーを分散する工程と、
該分散溶液を乾燥させる工程と、

乾燥物を焼成する工程とを含むことを特徴とする複合炭素素材の製造方法。

【請求項 16】

焼成工程が低温で焼成する一次焼成工程と、

高温で焼成する二次焼成工程とを含むことを特徴とする請求項 15 記載の複合炭素素材の製造方法。

【請求項 17】

高分子物質に対してカーボンナノファイバーを 1 ～ 30 wt % 分散させることを特徴とする請求項 15 または 16 記載の複合炭素素材の製造方法。

【請求項 18】

前記高分子物質にアミノ酸、アミノ酸からなるタンパク質、またはペプチドを用いることを特徴とする請求項 15 ～ 17 いずれか 1 項記載の複合炭素素材の製造方法。

【請求項 19】

高分子物質に絹素材を用いることを特徴とする請求項 15 ～ 17 いずれか 1 項記載の複合炭素素材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】複合素材、複合炭素素材およびこれらの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合素材、複合炭素素材およびこれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来導電性ペースト、導電性インキ、導電性フィルム、熱伝導性フィルムは、カーボンブラックや銀等の導電性の高い金属の単体もしくは複合物を樹脂、有機溶媒等と混合することにより製造されている。

しかし、これら複合素材は導電性が低いため、これらの導電性物質の代わりに、カーボンナノファイバーを樹脂、有機溶媒等と混合して作られる、導電性ペースト、導電性インキ、導電性フィルムが検討されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、カーボンナノファイバーを樹脂、有機溶媒等に混合するにあたり、カーボンナノファイバーの樹脂、有機溶媒等に対する分散性がよくないので、カーボンナノファイバーの良好な導電性、熱伝導性を発揮させることができないという課題がある。

本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、カーボンナノファイバーが均一に混合され、良好な導電性、熱伝導性を有する複合素材、複合炭素素材およびこれらの製造方法を提供するにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明に係る複合素材は、窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子由来の分子量50～100万からなる物質とカーボンナノファイバーとからなることを特徴とする。

また本発明に係る複合素材は、窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子物質が溶解された分子量50～100万の高分子由来の溶液中にカーボンナノファイバーが分散され、該分散溶液が乾燥されることにより、高分子物質中にカーボンナノファイバーが混入していることを特徴とする。

フィルムもしくはシート状をなすことを特徴とする。

あるいは粒状をなすことを特徴とする。

高分子物質に対するカーボンナノファイバーの量が1～30wt%であることを特徴とする。

高分子物質がアミノ酸、アミノ酸からなるタンパク質、またはペプチドからなることを特徴とする。

また、高分子物質が絹素材からなることを特徴とする。

【0005】

本発明に係る複合炭素素材は、上記複合素材が焼成されてなる。

焼成温度が500℃～3000℃であることを特徴とする。

【0006】

本発明に係る複合素材の製造方法は、窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子物質が溶解された分子量50～500万の高分子物質由来の溶液中にカーボンナノファイバーを分散する工程と、該分散溶液を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする。

複合素材の製造方法。

また、分散溶液に磁界をかけ、カーボンナノファイバーを配向させる工程を含むことを特徴とする。

高分子物質に対してカーボンナノファイバーを1～30wt%分散させることを特徴と

する。

高分子物質にアミノ酸、アミノ酸からなるタンパク質、またはペプチドを用いることを特徴とする。

高分子物質に絹素材を用いることを特徴とする。

【0007】

本発明に係る複合炭素素材の製造方法は、窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子物質が溶解された分子量50～500万の高分子物質由来の溶液中にカーボンナノファイバーを分散する工程と、該分散溶液を乾燥させる工程と、乾燥物を焼成する工程とを含むことを特徴とする。

上記焼成工程が低温で焼成する一次焼成工程と、高温で焼成する二次焼成工程とを含むことを特徴とする。

高分子物質に対してカーボンナノファイバーを1～30wt%分散させることを特徴とする。

高分子物質にアミノ酸、アミノ酸からなるタンパク質、またはペプチドを用いることを特徴とする。

高分子物質に絹素材を用いることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、カーボンナノファイバーが均一に混合され、良好な導電性、熱伝導性を有する複合素材、複合炭素素材を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

図1は、窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子物質12中にカーボンナノファイバー（以下CNFという）14が混入している、シート状（フィルム状を含む概念である）の複合素材10の説明図である。

このシート状の複合素材10は、具体的には、上記高分子物質を溶解している分子量50～500万の高分子物質由来の溶液（以下高分子溶液という）にCNFを分散させ、この分散液を適宜な支持体上に広げ、常温中でまたは加温して乾燥し、シート状にしたものである。高分子溶液中にCNFを分散させるには、混合溶液に超音波を印加するとよい。

なお、上記分散液に磁界をかけることによって、分散液中で、CNFを所要方向に配向させることができる。これを乾燥することによって、CNFがある程度所要方向に配向した複合素材10を得ることができる。

【0010】

上記シート状の複合物10を500℃～3000℃程度の温度範囲で焼成することによって、シート状の複合炭素素材を得ることができる。上記高分子物質は焼成されることによって導電性が増し、またCNFはもともと高い導電性を有することから、良好な導電性を有するシート状の複合炭素素材を得ることができる。しかも、高分子溶液にCNFを分散させて後、乾燥したものを焼成するので、高分子物質の焼成物中にCNFが均一に混入しており、したがって均一な導電性を有する複合炭素素材を得ることができる。

【0011】

また上記のように、磁界をかけてCNFを所要方向に配向させた複合素材10を焼成して得た複合炭素素材は、熱伝導性にも優れたシート状物となる。

CNFは、熱伝導性について異方性を有し、軸方向に極めて優れた熱伝導性を有するが、径方向の熱伝導性には優れない。上記のように、CNFを所要方向に配向させ、焼成することによって、CNFの配向方向への熱伝導性に極めて優れた複合炭素素材となるのである。

【0012】

上記では、複合素材10をシート状に形成したが、高分子溶液にCNFを分散させたものをそのまま乾燥させてもよい。粒状もしくは塊状の乾燥物となり、この乾燥物を500℃～3000℃の温度範囲で焼成し、焼成物を粉砕して、適宜大きさの粒状の複合炭素素

材とすることができる。もちろん上記シート状に形成した複合炭素素材を粉砕して粒状としてもよい。

この粒状の複合炭素素材も導電性に優れる。したがって、導電性ペーストや導電性インキの導電性材料として好適に用いることができる。

また、この複合炭素素材を樹脂や金属中に配合して導電性材料としてもよい。

なお、高分子物質に対するCNFの量は、1～30wt%程度が好適で、特に5～10wt%が好適である。

【0013】

前記高分子材料に絹素材を用いることができる。

絹素材とは、家蚕あるいは野蚕からなる織物、編物、粉体、綿、糸等の総称である。これらを単独もしくは併用して用いることができる。

これら絹素材はタンパク質の高次構造をとり、その表面（折り畳み構造をなす、折り畳まれて内側となる表面を含む）に、種々のアミノ酸残基を含む配位基が存在する。

【0014】

高分子材料としては、上記の絹素材の他に、窒素、酸素、硫黄のようなドナー原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子材料を用いることができる。

このような高分子材料としては、ケラチン、牛乳タンパク、トウモロコシタンパク、コラーゲン等のタンパク質も用いることができる。

【0015】

以下では、高分子物質として絹素材を例として説明する。

絹素材を単独で焼成して、焼成物の物性を調べた。

絹素材の焼成温度は500～3000℃程度の温度で行うようにする。

また焼成雰囲気は、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中、あるいは真空中で行い、絹素材が燃焼して灰化してしまうのを防止する。

【0016】

焼成条件は、急激な焼成を避け、複数段に分けて焼成を行うようにするとよい。この焼成条件は、上記複合素材を焼成する場合も同じである。

例えば、不活性ガス雰囲気中で、第1次焼成温度（例えば500℃）までは、毎時100℃以下、好ましくは毎時50℃以下の緩やかな昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で数時間保持して1次焼成する。次いで、一旦常温にまで冷却した後、第2次焼成温度（例えば700℃）まで、やはり毎時100℃以下、好ましくは50℃以下の緩やかな昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で数時間保持して2次焼成するのである。次いで冷却する。同様にして、第3次焼成（例えば最終焼成の2000℃）を行って炭素材料を得る。なお、焼成条件は上記に限定されるものではなく、絹素材の種類、求める炭素材料の機能等により適宜変更することができる。

【0017】

上記のように、焼成を複数段に分けて行うこと、また緩やかな昇温速度で昇温して焼成することによって、十数種類のアミノ酸が、非晶性構造と結晶性構造とが入り組んだタンパク高次構造の急激な分解が避けられる。

【0018】

図2は粗粒シルクを2000℃（最終段の焼成温度）の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。2681 cm^{-1} 、1570 cm^{-1} 、1335 cm^{-1} のところにピークが見られることからグラファイト化していることが理解される。

【0019】

図3、図4、図5は、粗粒シルクをそれぞれ700℃、1000℃、1400℃で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。1400℃の焼成温度になると、ピーク値は低いものの、上記3箇所でのピークが見られる。

1000℃未満の焼成温度の場合には、上記のピークが見られないことから、グラファイト化はほとんど起こっておらず、良好な導電性は期待できない。

したがって、導電材料として用いるときは、1000～3000℃（最終段の焼成温度

)の高温で焼成するようにするとよい。

【0020】

上記のようにして、1400℃、2000℃で絹素材（織布）を焼成して得た炭素材料の比抵抗を測定（単糸をほぐしたフィラメントで測定）したところ、いずれも、約 $1 \times 10^{-5} (\Omega \cdot m)$ であり、グラファイト（ $4 \sim 7 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ ）には及ばないものの、炭素（ 4×10^{-5} ）より良好な比抵抗となり、良好な電気導性を有していることがわかる。

【0021】

【表1】

元素	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe
wt%	66.1	27.4	2.1	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	3.2	0.2

【0022】

表1は、家蚕絹紡糸編地を窒素雰囲気中で700℃で焼成した焼成物の電子線マイクロアナライザーによる元素分析結果（半定量分析結果）を示す。

測定条件は、加速電圧：15 kV、照射電流：1 μ A、プローブ径：100 μ mである。なお、表中の値は検出元素の傾向を示すものであり、保証値ではない。

表1から明らかなように、27.4 wt%という多量の窒素元素が残存していることがわかる。またアミノ酸由来のその他の元素も残存する多元素物であることがわかる。

このように比較的低温で絹素材を一次焼成すると、窒素元素等の元素が多く残存している。この窒素元素は、アミノ酸残基に由来するものである。

【実施例1】

【0023】

塩化カルシウム2水和物の65%水溶液1 l中に、絹原料240 gを添加し、溶液温度を95℃に保持しつつ加熱溶解を6時間行った。分解が終了した溶解液をろ過して未溶解物をろ別した後、ろ液を分子分画300の透析膜を用いて脱塩して得られたシルクタンパク溶液をさらに希釈して3%のシルクタンパク水溶液にした。このシルクタンパク水溶液3 mlにCNF（VGCF：商品名）1 gを混合し、超音波を30分かけ、CNFを分散させた分散液を作成した。

この分散液を支持体（アクリル板）上に塗布しそのまま常温で乾燥させ、複合素材を得た。

この複合素材のSEM写真を図6、図7、図8に示す。なお、1 K等は倍率を示し、1 Kは 1×10^3 を意味する。この図8から明らかなように、CNFが複合素材中に均一に分散していることがわかる。

【実施例2】

【0024】

塩化カルシウム2水和物の65%水溶液1 l中に、絹原料240 gを添加し、溶液温度を95℃に保持しつつ加熱溶解を6時間行った。分解が終了した溶解液をろ過して未溶解物をろ別した後、ろ液を分子分画300の透析膜を用いて脱塩して得られたシルクタンパク溶液をさらに希釈して3%のシルクタンパク水溶液にした。このシルクタンパク水溶液3 mlにCNF（カルベール：商品名）1 gを混合し、超音波を30分かけ、CNFを分散させた後、加熱し、シルクを再結晶させ、CNFシルク混合ゲルを作成した。

得られたゲルを80℃の熱風で乾燥させ、乾燥粉末を得た。

この乾燥粉末のSEM写真を図9、図10、図11、図12に示す。これら図面から明らかなように、CNFが粒子中に均一に混入していることがわかる。

【実施例3】

【0025】

実施例 2 で得られた粉末を不活性ガス雰囲気中 700℃で焼成し、複合炭素素材を得た。この複合炭素素材の SEM 写真を図 13、図 14、図 15、図 16 に示す。

【実施例 4】

【0026】

塩化カルシウム 2 水和物の 65% 水溶液 1 l 中に、絹原料 240 g を添加し、溶液温度を 95℃に保持しつつ加熱溶解を 6 時間行った。分解が終了した溶解液にプロテアーゼを 1 g 投入して 50℃で 20 時間保持した後、ろ過して未溶解物をろ別し、ろ液を分子分画 300 の透析膜を用いて脱塩して得られたシルクペプチド溶液をさらに希釈して 10% のシルクペプチド水溶液にした。このシルクペプチド水溶液 5 ml に CNF (カルペール：商品名) 1 g を混合し、超音波を 30 分かけ、CNF を分散させた分散液を作成した。

得られた分散液に テスラーの磁界をかけた後、支持体 (アクリル板) 上に広げ、常温で乾燥してシート状の複合素材を得た。この複合素材の SEM 写真を図 17、図 18、図 19、図 20 に示す。これら写真から明らかなように CNF がある方向に配向している。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】 複合素材の説明図である。

【図 2】 粗粒シルクを 2000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図 3】 粗粒シルクを 700℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図 4】 粗粒シルクを 1000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図 5】 粗粒シルクを 1400℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図 6】 実施例 1 の複合素材の SEM 写真である。

【図 7】 実施例 1 の複合素材の SEM 写真である。

【図 8】 実施例 1 の複合素材の SEM 写真である。

【図 9】 実施例 2 の複合素材の SEM 写真である。

【図 10】 実施例 2 の複合素材の SEM 写真である。

【図 11】 実施例 2 の複合素材の SEM 写真である。

【図 12】 実施例 2 の複合素材の SEM 写真である。

【図 13】 実施例 2 の複合素材を焼成した複合炭素素材の SEM 写真である。

【図 14】 実施例 2 の複合素材を焼成した複合炭素素材の SEM 写真である。

【図 15】 実施例 2 の複合素材を焼成した複合炭素素材の SEM 写真である。

【図 16】 実施例 2 の複合素材を焼成した複合炭素素材の SEM 写真である。

【図 17】 実施例 4 の複合素材の SEM 写真である。

【図 18】 実施例 4 の複合素材の SEM 写真である。

【図 19】 実施例 4 の複合素材の SEM 写真である。

【図 20】 実施例 4 の複合素材の SEM 写真である。

【符号の説明】

【0028】

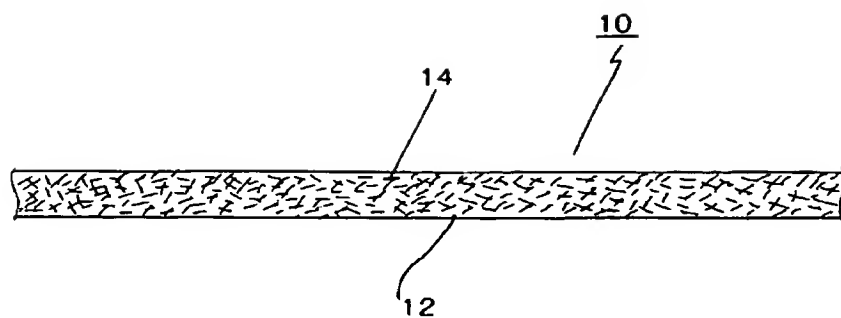
10 複合素材

12 高分子物質

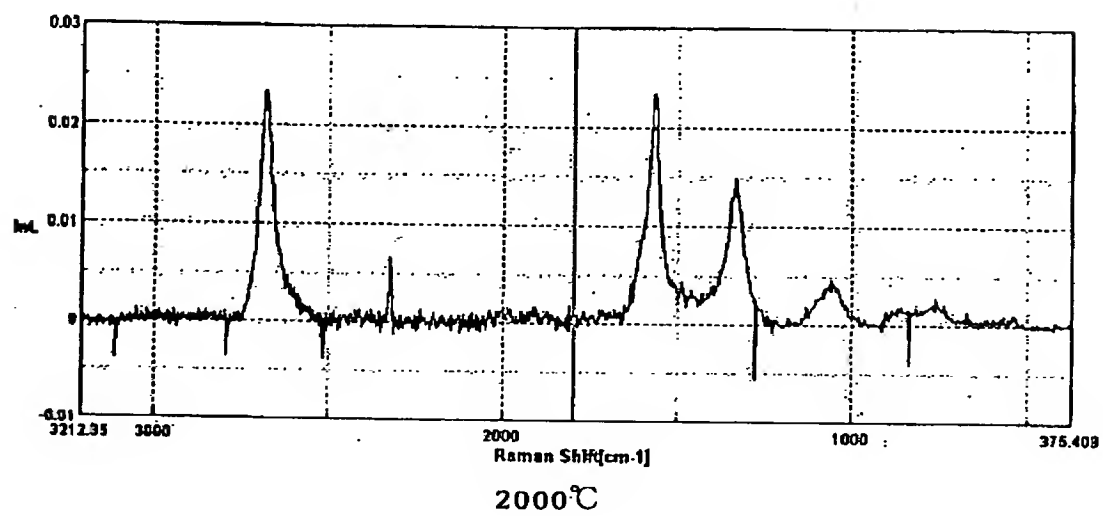
14 CNF

【書類名】 図面

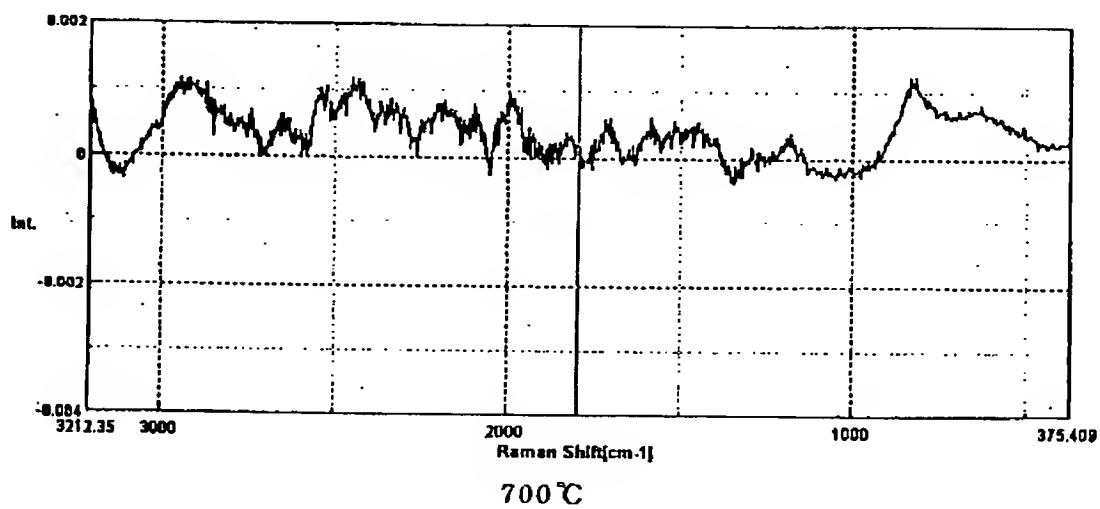
【図 1】



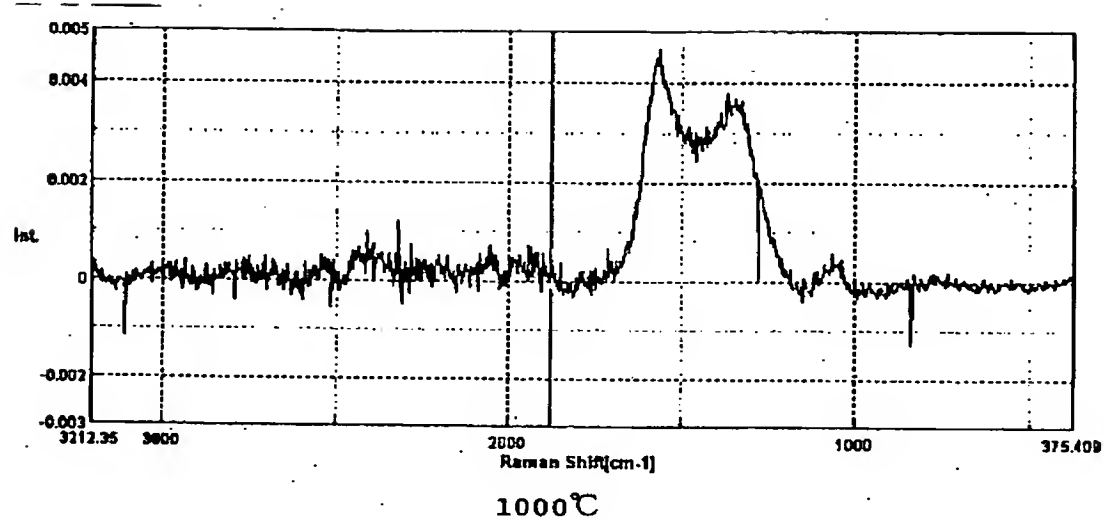
【図 2】



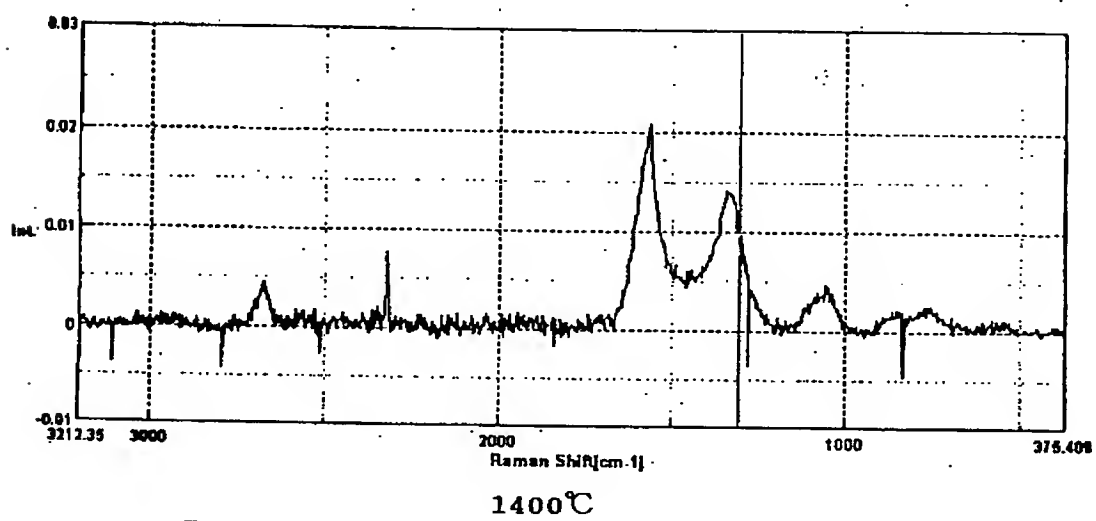
【図 3】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

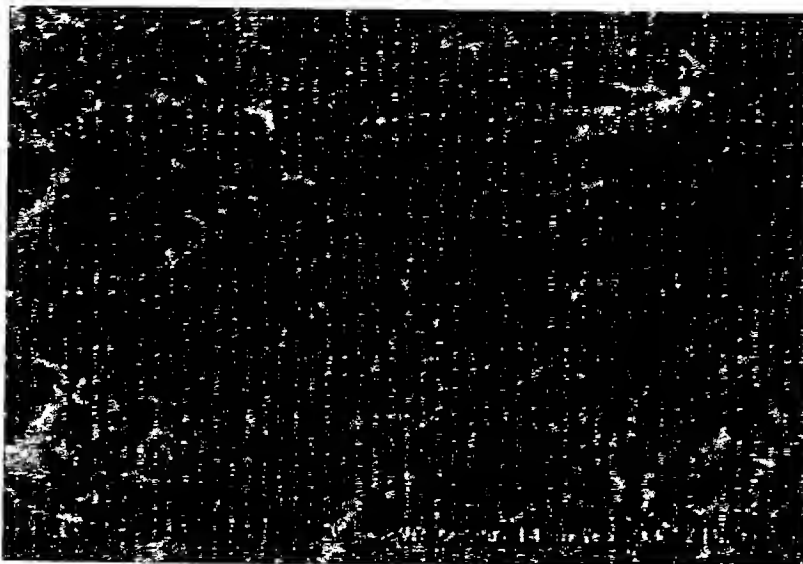
BEST AVAILABLE COPY

1k



【 図 7 】

3k



【 8 】

BEST AVAILABLE COPY

5k



【 9 】

1k



【図 1 0】

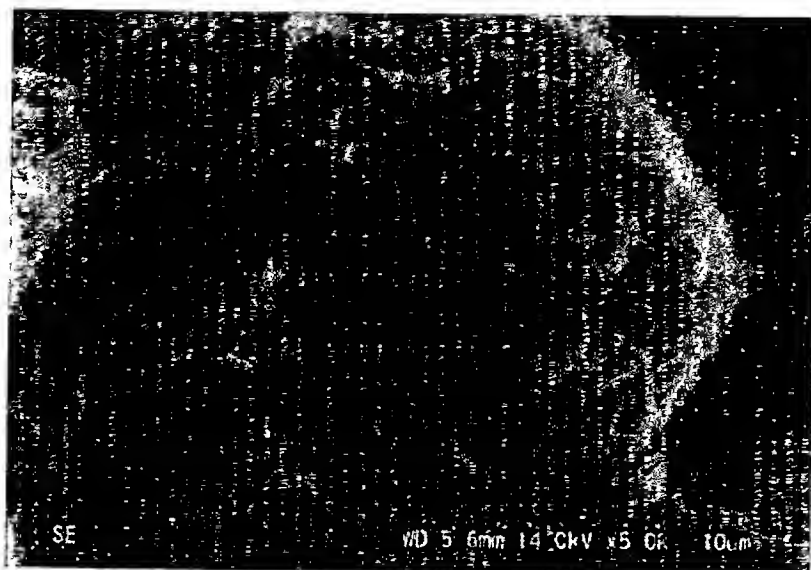
3k

BEST AVAILABLE COPY



【図 1 1】

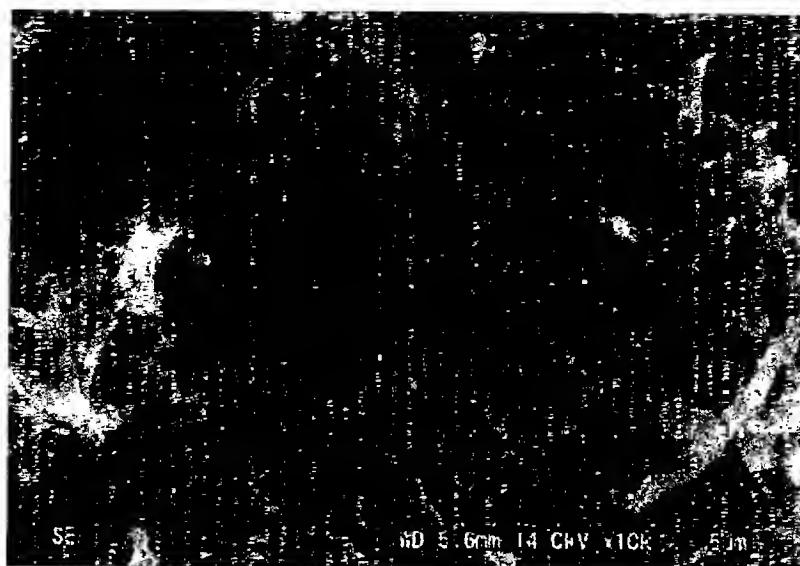
5k



【図 1 2】

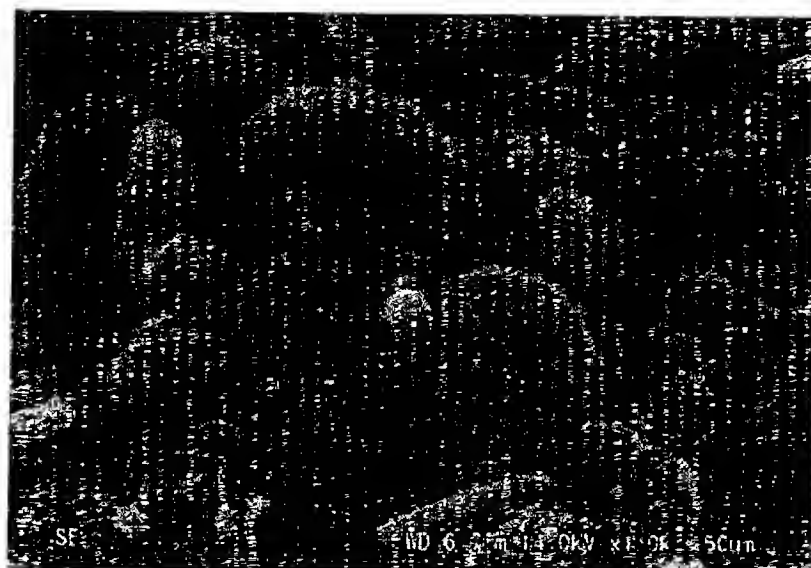
10k

BEST AVAILABLE COPY



【図 1 3】

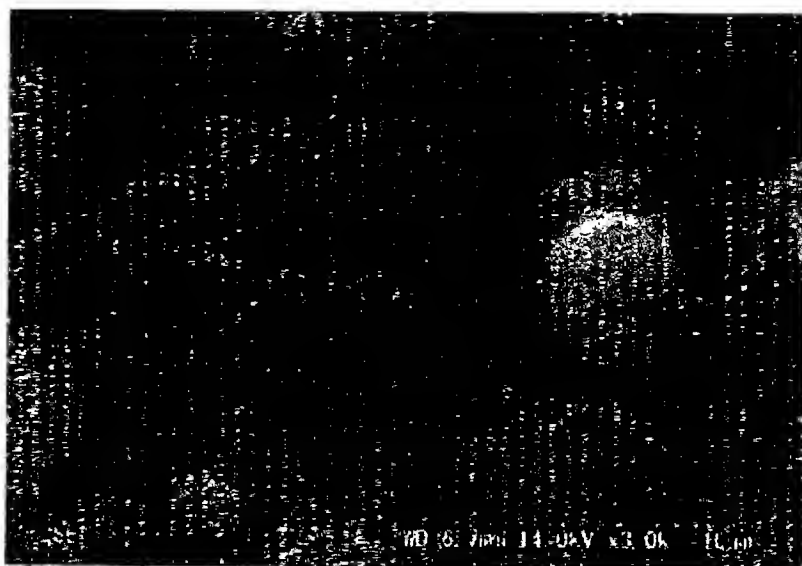
1k



【图 1 4】

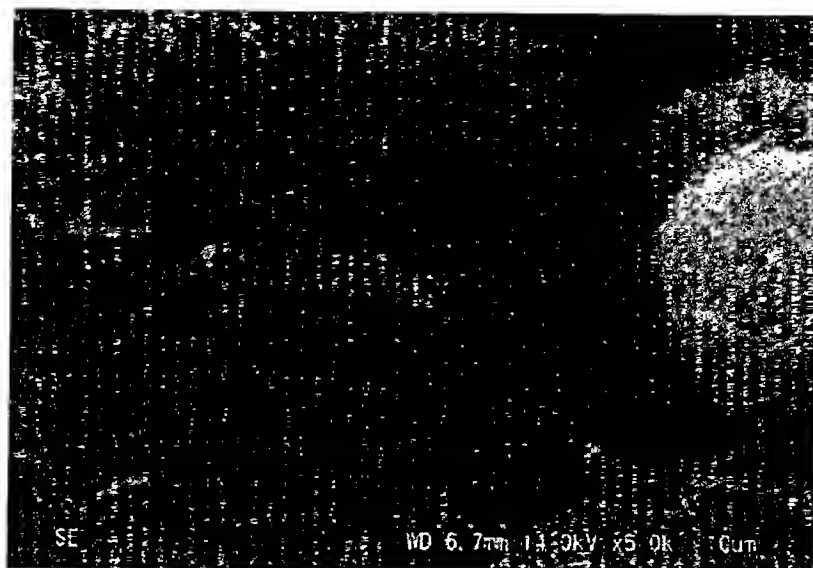
BEST AVAILABLE COPY

3k



【图 1 5】

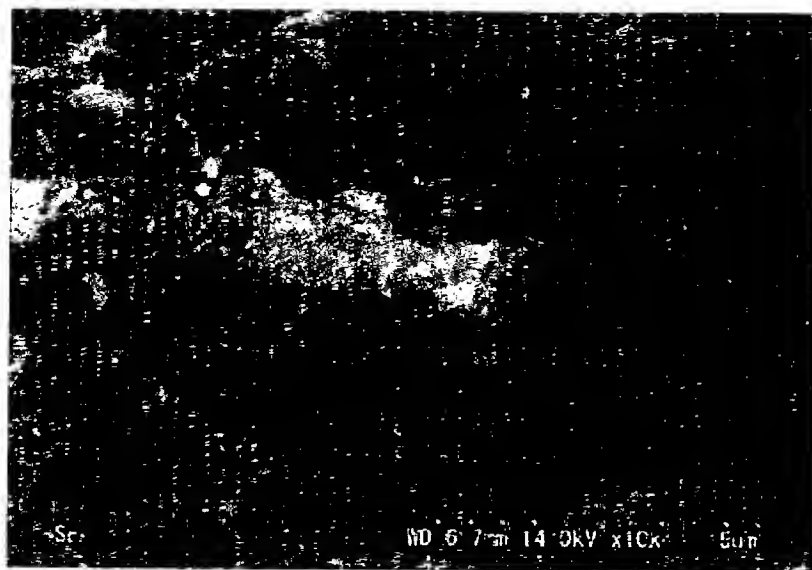
5k



【 16 】

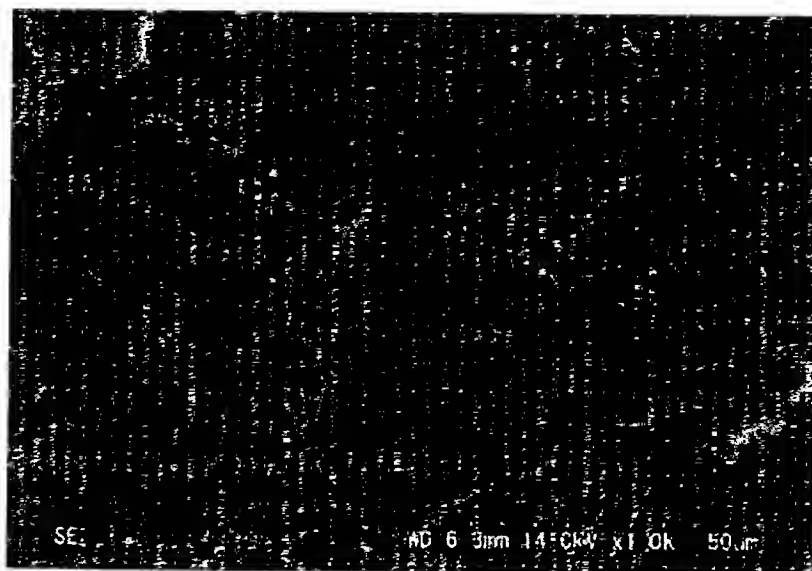
BEST AVAILABLE COPY

10k



【 17 】

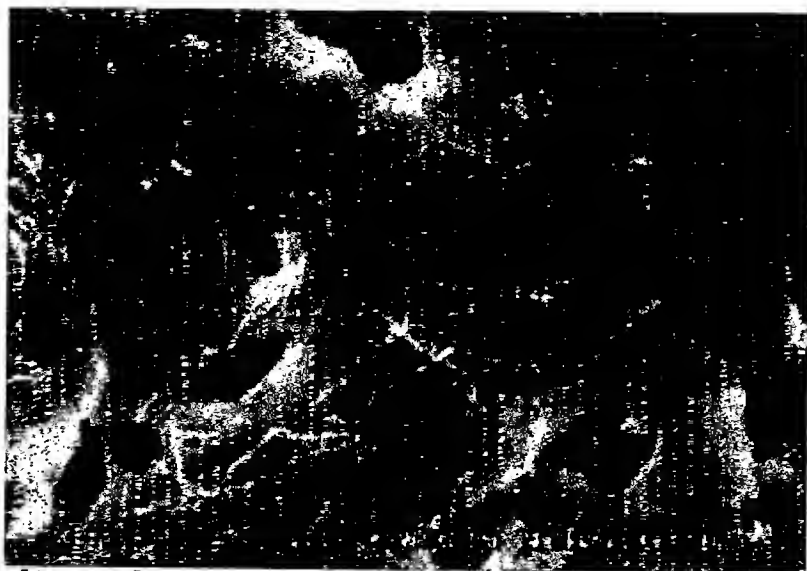
1k



【图 18】

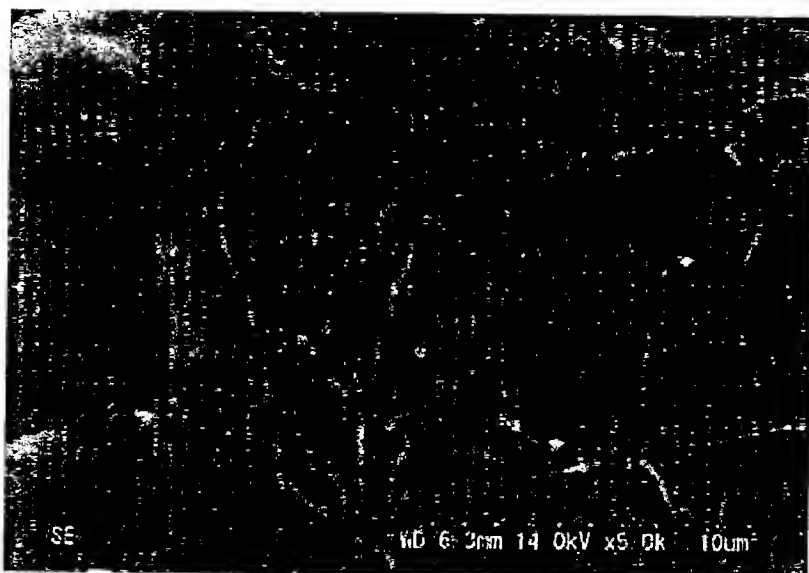
BEST AVAILABLE COPY

3k



【图 19】

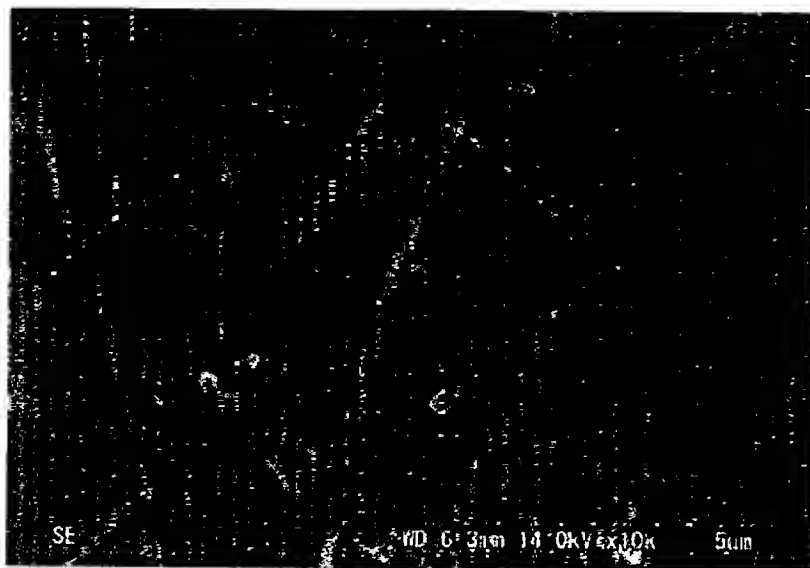
5k



【 2 0 】

BEST AVAILABLE COPY

10k



【書類名】要約書

【要約】

【課題】カーボンナノファイバーが均一に混合され、良好な導電性、熱伝導性を有する複合素材、複合炭素素材およびこれらの製造方法を提供する。

【解決手段】本発明に係る炭素素材は、本発明に係る複合素材は、窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖や側鎖に存在している高分子物質とカーボンナノファイバーとからなることを特徴とする。また本発明に係る複合炭素素材は、上記複合素材を焼成して成る。

【選択図】 図 1 3

出願人履歴

0 0 0 1 0 6 9 4 4

19900829

新規登録

長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8

シナノケンシ株式会社